PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

06-049443

(43) Date of publication of application: 22.02.1994

(51) Int. C1.

1/73 GO3C

7/24 G11B

(21) Application number: 05-072885

(71) Applicant : IRIE MASAHIRO

(22) Date of filing:

09.03.1993

(72) Inventor : IRIE MASAHIRO

(30) Priority

Priority

04 86153

Priority

10.03.1992

Priority

JP

number :

date:

country:

(54) PHOTOCHROMIC MOLECULE WITH KEY

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a new compound useful as a photochromic material not extinguishing memory and indication and optically reacting when laid in a specific environment because of control of photochromic reaction by a specific outer

signal. CONSTITUTION: A photochromic molecule comprising a site capable of reversibly controlling conformation by an outer signal and a site of carrying out photochromic reaction, such as bis(2-methyl-6-(4-mercaptobutyl)benzo [b]thiophen-3-yl) hexafluorocyclopentene of formula I. The compound of formula 1, for example, is obtained by reacting a compound of formula II with a compound of formula III. reacting the reaction product with NaBH4 in trifluoroacetic acid, successively converting a chloro-substituent group of the formed compound

of formula IV to iodine and reacting the resultant substance with ethyl potassium xanthogenate ester and ethylenediamine in order. The compound of formula I showing red by ultraviolet irradiation is made into a compound of formula V not coloring by ultraviolet irradiation with an oxidizing agent as an outer signal.

04. 10. 1999

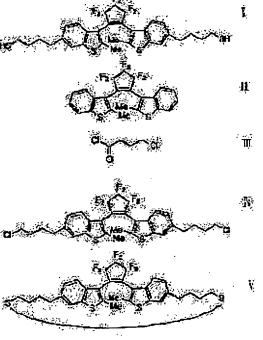
LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's

decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of



Best Available Copy

rejection or applicate converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998, 2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-49443

(43)公開日 平成 5年(1994) 2月22日

(51) Int.CL.5		識別記号	庁内整理番号	FI		技術表示箇所
C09K	9/02	В	7188-4H			
G 0 3 C	1/73	503	8910-2H			
G11B	7/24	516	7215-5D		•	

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

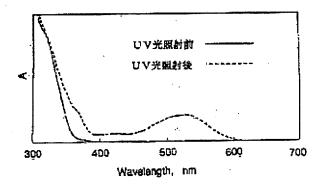
(21)出願番号	特顯平5-72885	(71)出願人	591001514 入江 正浩
(22)出願日	平成5年(1993)3月9日	(72)発明者	福岡県帝日市春日公園1-29-4-404
(31) 優先權主張番号 (32) 優先日 (33) 優先權主張國	特額平4-86153 平4 (1992) 3 月10日 日本 (JP)	(74)代理人	福岡県春日市春日公園1丁目29番地 弁理上 野崎 鉄也
	H+ (31)	See - MC	

(54) 【発明の名称】 鍵付フォトクロミック分子

(57)【要約】

【構成】 同一分子内に、外部信号によりコンフォメーションを可逆的に規制する部位、およびフォトクロミック反応する部位の函者を有するフォトクロミック分子および該フォトクロミック分子を含有するフォトクロミック組成物。

【効果】 本発明のフォトクロミック分子及び組成物を用いれば、フォトクロミック反応を外部信号により影御することが可能になる。すなわち、室内光ではメモリあるいは表示は消滅しないが、特定の環境下(たとえば高温状態、還元剤雰囲気、電気化学的還元条件)に置けば、光反応するフォトクロミック材料になる。また、光メモリ材料に用いれば、読みだし光によりメモリの破壊されない材料となる。



Z

【特許請求の範囲】

【請求項1】 同一分子内に、外部信号によりコンフォメーションを可逆的に規制する部位、およびフォトクロミック反応する部位の両者を有することを特徴とするフォトクロミック分子。

【請求項2】 請求項1のフォトクロミック分子を含有することを特徴とするフォトクロミック組成物。

(発明の詳細な説明)

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、新規なフォトクロミッ 10 ク分子および組成物に関するものである。フォトクロミック分子および組成物の利用分野としては、光メモリ、光表示素子、光量調節体、色調変換体などが挙げられる。

[0002]

【従来の技術】フォトクロミック分子とは、光の作用により状態の異なる2つの異性体を可逆的に生成する分子を言う。従来のフォトクロミック分子は、光反応が吸収光量に比例して進むため、例え弱い光でも長時間照射を続けると必ず色変化が生じる性質を持っていた。そのため、光メモリ材料や光表示材料などへ応用しようとする際、室内光でメモリ或いは表示が破壊される、あるいは読み出し光によりそれらが消滅するという欠点をもっていた。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような 事情に気みなされたものであって、その目的は、フォト クロミック分子に鍵機構を導入し、特定の外部信号を受 けた時には鍵が囲き光反応するが、通常の状態すなわち 鍵が閉じた状態では光反応しないフォトクロミック分子 30 を構築することにある。

[0004]

【課題を解決するための手段】光反応に盛して幾何構造変化を必要とするフォトクロミック分子に、可逆的に結合する官能基を導入すると、分子のコンフォメーションが特定の形に固定され、光反応が制御される。すなわち、例えば、ある外部信号により光反応に不利なコンフォメーションに分子を固定した場合には、フォトクロミック光反応は制限され、又、他の外部信号により分子の固定を解除した場合には、自由なコンフォメーションが収取れるようになり、フォトクロミック反応が進むようになる。本発明のフォトクロミック分子は、外部信号によりコンフォメーションを可逆的に規制する部位、およびフォトクロミック反応する部位の両者を有するものである。

【0005】本発明における外部信号によりコンフォメーションを可逆的に規制する部位は、結合が外部信号により可逆的に生成・解裂する官能基を有していれば特に

限定されない。該結合としては、共有結合、イオン結合、配位結合、水素結合などが挙げられる。好ましい結合としては、エステル結合、アミド結合、ジスルフィド結合、ヒドロキシカルポニル間の水素結合などが挙げられる。また、好ましい官能基としては、ヒドロキシカルポニル基、ヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基などが挙げられる。

【0006】本発明におけるフォトクロミック反応する 部位は、光反応に際して幾何構造変化を必要とするもの であれば、特に限定されないが、好ましい例として、ス ピロピラン誘導体、アゾベンゼン誘導体、ジアリールエ テン誘導体などが挙げられる。特に、耐久性、熱安定性 の点からジアリールエテンが最も好ましい。

【0007】本発明における外部信号としては、熱、光、電気、磁気、酸化/還元剤、水素結合物質などが挙げられる。好ましい外部信号は、コンフォメーションを可逆的に規制する部位が有する結合の種類に当然依存する。例えば、該結合がジスルフィドの結合の場合、好ましい外部信号として、四酢酸鉛やトリプロポ水素化ホウ紫カリウムなどの酸化/還元剤、熱および電気化学的酸化/還元などが挙げられる。また、該結合がヒドロキシカルボニル間の水素結合の場合、好ましい外部信号としてエタノールなどの水素結合性物質などが挙げられる。

【0008】本発明のフォトクロミック分子は、単独または集合体としても用いることができるが、組成物としても用いることができる。本発明のフォトクロミック組成物は、同一分子内に、外部信号によりコンフォメーションを可逆的に規制する部位、およびフォトクロミック反応する部位の両者を有するフォトクロミック分子を含有するものである。

【0009】本発明のフォトクロミック組成物の成分として、該フォトクロミック分子以外に、分散剤、外部信号物質などが挙げられる。 該分散剤は、フォトクロミック分子のコンフォメーション変化を妨げないものであれば特に限定されないが、シクロヘキサンなどの有機溶媒、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンなどの高分子材料、およびガラス等があげられる。また、該外部信号物質として、酸化/運元剤および水森結合物質が挙げられる。

[0010]

【実施例】次に本発明を実施例により更に具体的に説明 するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものでは ない。

実施例1

化合物(6)を次の合成ルートにより得た。

[0011]

[Æ1]

【0012】①ピス(2-メチルー6-(4-クロロー1-ケトプチル)ペンソ [b] チオフェンー3ーイル)ペキサフルオロシクロペンテン (化合物(2)) の合成ピス(2-メチルペンソ [b] チオフェンー3ーイル)ペキサフルオロシクロペンテン (化合物(1)) 1gをニトロペンゼン20m1に溶解し、これに無水塩化アルミニウム0.8g、4-クロロプタン酸クロリド1gを加え、定温下2時間機件し反応を終了する。反応混合物を希塩酸で洗浄した後乾燥し、これをシリカゲルクロマトグラフィによりペキサンで展開しニトロペンゼンを除めました。続いて分配精製することにより化合物(2)を840mg(58%)得た。

【0013】 ②ピス(2ーメチル-6-(4-クロロブ チル)ベンゾ [b] チネフェン-3-イル)ヘキサフル オロシクロベンテン〔化合物(3)〕の合成

化合物 (2) 650mgをトリフルオロ酢酸10mlに 溶解させ、これにナトリウムポロハイドライド0.7g を添加し、10時間室温で攪拌した。反応混合物に水、エーテルを加え有機層を乾燥、溶媒留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、化合物 (3) を 40320mgを合成した (51%)。

【0014】 ③ビス (2-メチルー6-(4-ヨードブチル) ベンゾ [b] チオフェン-3-イル) ヘキサフルオロシクロベンテン(化合物(4)] の合成

次のチオエステル化反応の収率向上のためクロロ環接基のヨウ素への変換をおこなった。化合物(3)320mgを2ープタノンに溶解させ、これに過剰のヨウ化ナトリウムを加へ24時間加熱還流した。沈殿物を濾過、溶媒留去の後、シリカゲルクロマトグラフィにより精製し、化合物(4)を420mg(定量的)を答た。

【0015】②化合物(4)のジチオ炭酸エステルへの 変換

化合物 (4) 420mgをアセトン20mlに溶解させ、これにジチオ炭酸0-エデルカリウム (Potassium xanthogenete) 320mgを加え5時間加熱還流した。溶媒留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより分配精製することによりジチオ炭酸ニステル体(化合物 (5)] を400mg得た(定量的)。

【0016】⑤ピス(2-メテル-6-(4-メチルカ プトプチル)ペンソ [b] チオフェン-3-イル)へキ サフルオロシクロペンテン【化合物(6)】の合成

化合物(5)310mgを少量のクロロホルムに溶解させ、これを20mlのエチレンジアミンに加え、減圧留去により先に加えたクロロホルムを除いた。これを60℃、6時間加熱した。室温まで冷却後、エーテルを加え、希塩酸で洗浄することによりアミンを除き、溶媒の乾燥、留去後、TLCシリカゲルクロマトグラフィ分取により化合物(6)180mgを得た(72%)。

[0017] ⑥ビス (2-メチル-6-(4-メルカプトプチル) ベンゾ [b] チオフェン-3-イル) ヘキサフルオコシクロベンテン (化合物 (6)] の分子内ジスルフィド結合の生成 (鍵をオン)

化合物(6) 80mgをベンゼン25m1に溶解し、これに200gの四酢酸塩鉛を加え室温ド4時間攪拌した。溶媒留去後、TLCシリカゲルカラムクロマトグラフィにより展開し、UV蛍光発色するがフォトクロミズムを示さないパンドをかきとり、抽出することにより分子内ジスフィド体(7)22mgを得た。

50 【0018】化合物(7): ¹H-NMR(CDC

5

1,) $\delta=1$. 70 (8H, m, β , γ -CH2), 2. 17 (6H, s, Me (a-p)), 2. 46 (6H, s, Me (p)), 2. 66 (8H, m, α , δ -CH2), 6. 99 (2H, d, J=8Hz, 5-H (p)), 7. 16 (2H, d, J=8Hz, 5-H (p)), 7. 38 (2H, s, 7-H (p)), 7. 45 (2H, s, 7-H (a-p)), 7. 46 (2H, d, J=8Hz, 4-H (p)), 7. 55 (2H, d, J=8Hz, 4-H (a-p)),

【0019】酸化により得られた化合物(7)は、長時間は紫外光照射しても着色反応は認められなかった。これは、2つのペンプチオフェン環が平行なコンフォメーションを取っていることによる。しかし、トリプロボ水*

* 落化ホウ素カリウムを作用させた後、紫外光照射すると 赤色に変化した(図1)。これは、還元反応によりS-S結合が解裂し、自由回転が可能になったためである。 S-S結合は高温下(100℃以上)においても解裂 し、フォトクロミック反応性を示すようになった。

【0.020】 実施例2

メルカプト基を6.6 位に持つピス (ベンゾチエニル) パーフルオロシクロベンテン誘導体 (化合物(8)) をシクロヘキサンに分散し、その溶液のフォト 10 クロミック反応性を検討した。

> [0021] [化2]

$$F_2$$
 F_2 F_2 F_2 F_3 F_4 F_5 F_6 F_7 F_8 F_8

(0022) 化合物 (8) は、紫外線照射により赤く若色反応した(図2)。しかし、四酢酸鉛を作用させると、光反応性を示さなくなった。これは、分子内S-S結合が生成し、コンフォメーションが反応に不利な平行型に固定されたためである。酸化は、電気化学的にも進行し、同様に光反応性が失われた。

【0023】 実施例3

※ヒドロキシカルボニル基を6,6'位に持つビス(ペン ゾチエニル)パーフルオロシクロペンテン誘導体(化合物(9))をシクロヘキサンに分散し、その溶液のフォ トクロミック反応性を検討した。

【0·0·2·4]~~ 【化3】

HO
$$F_2$$
 F_2
 F

【0025】化合物(9)は、シクロヘキサン中においては、紫外線照射(313nm)しても開環反応は進まず、全く色変化は観測されなかった。これは、2つのヒドロキシカルボニル基の分子内水素結合によりコンフォ 40メーションが固定され、関環体の構造が取れなかったためと考えられる。それに対し、エタノール中においては図3に示す様に紫外線(313nm)の照射により赤色に着色した。この赤色は可視光照射により退色し、可逆性の良いフォトクロミック反応性を示した。これは、エタノール中において水素結合が破壊され、ベンゾチオフェン環が自由に回転できるようになったためと考えられる。

【0026】 実施例4

化合物(9)をシクロヘキサン中に分散し、その溶液のフォトクロミック反応性をエタノールを少量ずつ添加しながら測定した。光反応の量子収率の測定結果を図4に示す。エタノールの存在しない時には光反応しないが、エタノールがわずか存在すると著しく反応性の向上が認められた。これは、添加したわずかのエタノールがヒドロカルボニル基に近付き基水素結合を開裂し、ベンソテオフェンが自由回転できるようになったためと考えられる。その反応機構を化4に示した。

【0027】 【化4】

[0028]

【発明の効果】以上のフォトクロミック材料を用いれば、フォトクロミック反応を外部信号により制御することが可能になる。すなわち、室内光ではメモリあるいは 20 表示は消滅しないが、特定の環境下(たとえば高温状態、還元剤雰囲気、電気化学的還元条件下)に置けば、光反応するフォトクロミック材料になる。また、光メモリ材料に用いれば、読みだし光によりメモリの破壊され

ない材料となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】化合物(6)のフォトクロミック反応。

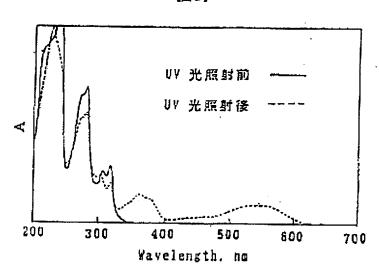
【図2】化合物(8)のフォトクロミック反応。

【図3】エタノール中における化合物(9)の吸収スペクトル変化。

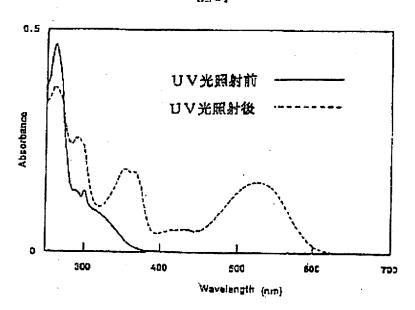
【図4】化合物(9)の関環反応の量子収率のE t OH 濃度依存性。

UV光照射前 UV光照射後 UV光照射後 300 400 500 600 700 Wavelength, nm

[図2]



[図3]



Department of Materials Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rysicoku University, Seta, Otta 520-2194 Department of Organic Materials, Osaka National Research Institute, AIST-MITI, 1-8-31 Mildorityaoka, Ikeda 563-3877 Haritma Fiter Organische Chemie, Universitaes Hamburg, Matrila-Luther-King-Platz 6, D-2009 Homburg 13, Germany till pepariment of Chemistry and Biochemistry, Graduute School of Engineering, Kynaku University and CREST, Japan Science and Technology Corporation (JST), 6-10-1 Hakozaki, Fukuoka 812-8581 Kingo Uchida, * Yuji Kawai, Yo Shimizu, † Volkmar Vill, ^{7†} and Masnhiro Irie^{†††}

(Received Murch 1, 2000; CL-000207)

biphenyl (K-15)(Tokyo kasel) nematic liquid crystal showed cholestene liquid crystalline texture. Upon irradintion with UV light, the cholesteric phase was decomposed. The cholesteric an attempt to use it as a dopant to control the phase of liquid crystals. By the addition of the diarylecture, 4-cyano-4-pentylion with UV and visible light phase was recovered by visible light irrediation. The reversible notoinduced-phase change was observed by alternate irradia-A diarylethene? having cholesterol units was synthesized in

were also applied for the rapid switching of femoelectric liquid chulesteric phases induced by photochemical cit-trans isomerization of discolved acobeuzene molecules. Recently, the azobenzene derivatives and photochromic thioindigo dyes first example, Suckmenn reported on reversible color changes in incured by using photochromic compounds as dopents. As the switching or display devices. 2 Such phase change can be potentially useful technique to control optical properties of Photoinduced reversible phase change of liquid crystals is a

a dispant to induce the phase change. It is known that some of dithienylethenes lack the facigue resistant property, while diarylethenes that have benzothiophene rings have excellent dimenylethene having chiral substituents could also be used as compounds are desired. Recently, Feringa et al. reported that a 'crystals, thermal stability of both isoniers of the photochromic On doping the photochromic compounds to thermotropic liquid the photo-triggers that induce pluse changes in liquid crystals.? tery'l chloride and cholesteryl nonanate, and found the transmittance of the liquid crystals was controlled by photouradiation Thercufter, a lot of photochromic compounds have been used as azobenzene in compensated liquid crystals composed of choics. Satu et al.6 investigated the photo-induced isomerization of

presence of dicyclohexylcarbodilmide as the dehydration regent tion of thiscid 211 and 2 equivalent amount of cholesterol in the formance. The diarylethene (1)10 was synthesized by condensacrystal in an attempt to induce the phase changes with high pertive having two cholesteric units and doped it into K-15 liquid Hereiu we have synthesized a bishenzothionylethene deriva-

colored isomer 1h was stable even at 70 °C and never renuned to irradiation with UV light, the hexane solution turned red-purple, producing the closed-ring isomer 1h as shown in Figure 1. The colored isomer showed the absorption maximum at 343 nm. The maximum was observed at 318 nm (g: $1.3 \times 10^4 \,\mathrm{M}^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$). Upon The hexage solution of in is colorless and the ansorption

ring isomer 1b and the signal disappeared by visible light irradiat 2.03 ppm, that is utbibutable to the methy) signal of closedparent compound. Upon UV irradiation, a new signal appeared of a-p to p conformations was 65: 35, which is almost same as anti-parallel and parallel conformations, respectively. The ratio regenerated. The photoclaromic reaction was also monitored by H NMR spectra. The methyl signals of its were observed at 2.25 and 2.52 ppm in CDCly. They were attributed to rignals of light ($\lambda > 480$ nm), the color disappeared and colorless in was the culturless isomer In in the durk. Upon irradiation with visible

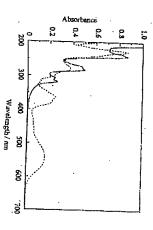


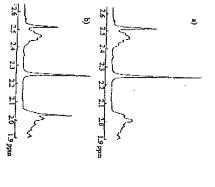
Figure 1. Phonochromic reaction of diarytethane 1 in hexano before UV irradiation (social line) and after UV irradiation (troken line).

Copyright © 2000 The Chemical Society of Japan

Chemistry Leners 2000

by the Cano-Grandjean method. Table 1. Pluch value said helical twisting power of the cholesteric phase formed by dooring 1 in K-15 to determined

10	otochrome
2.0	Content / wr9
10	b Pich/mm
	m gM
26	/ 12 m ⁻¹ P
N* 35.71	hase transition /



washing denishing indicator

Figure 2. The 'H NMR spectra of 1n before UV irradiation (n) and effect UV irradiation (n) in CDCly.

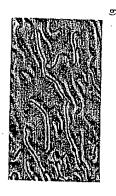


Figure 3. The exture of the twinted nominic and nematic liquid-crystalling phases; 2.0 w/8 of 1 in K-15 at 34.8 °C.
a) Cholesteric finger print texture, b) Nemeric texture,

be obtained, because isolation of the closed-ring isomer by Party 27am

ation. Quantum yields of the photochromic reaction could not

of chiral nematic to isotropic phase (N*-I) of the mixture of In (2.0 wt%) and K-15 was 35.7 °C. The pitch and belical twisting power were determined by the droplet method ¹² and the Grandjean-Caro method. ¹³ The result is summarized in Table I. the liquid-crystalline phase, could be repeated more than 50 times without deterioration tion temperature of the photoirradiated sample was 35.5 °C, which was similar to N^* -1, phase transition temperature. Irradiation with visible light ($\lambda > 480$ mm) for 1 or 2.5, finger print texture of cholestoric phase was regenerated. The cycle phase texture was observed (Figure 3b). The N-I phase transis at 34,8 °C, the chiral nemntic phase disappeared and a nematic When the mixture was irradiated with UV tight (254 nm) for 60 of 1-2 wi% of 1a was needed. The phase transition temperature BH-2). In order to obtain a stable cholesteric phase, the addition Diarylethene 1a was doped into a nematic liquid crystal, K-15 to fornt a stable cholesteric phase (Figure 3a) and the texture was monitored using polorization microscope (Olympus

University and by CREST of Japan Science and Technology This work was supported by a Foundation from Ryukoku

- References and Notes

 1. M. Liè and M. Mohin, J. Org. Genn., 53, 803 (1988); M. Liè and K. Uchita, Bull. Chem. Soc. Jpn., 73, 985 (1998); S. H. Kawai, S. L. Gilat, and J-M. Lehn, Chem. Eur. J., 1, 285 (1995); G. M. Talvgualis and J-M. Lehn, Chem. Eur. J., 2, 1399 (1996). Systems," Elsevir, Amsterdam (1990) H. Ductr and H. Bouza-Laurent, "Photochromian Molecules and
- E. Sackmana, J. Am. Chem. Soc., 93, 7083 (1971). M. Negihli, O. Tsatsumi, T. Reda, T. Hiyama, J. Kawaman, M. Ahawa, 123 S. Takebama, Chem. Lett., 1996, 319. Dinescu and R. P. Lemieux, J. Ara. Chem. Soc., 119, 811
- S. Sato and H. Veda, Denshitspushin-Gekkui-Ronbunshi, J-62-C, 179 (1979). (1997).
- Ikeda and Ö. Tsusumi, Science, 268, 1873 (1995); T. Roda,
 I. Staski, and K. Ichimura, Nature, 428, 363 (1993).
 C.Dentkung, and B. I. Feringa, Adv. Mater. 10, 1082 (1998).
 M. Jrie, T. Lifta, K. Uchida, S. Kohuntke, and Y. Shindo. Chem. Commun. 1999, 747.
- ö
- M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida, and T. Eriguchi. J. Am. Chem. Soc., 116, 9894 (1994)
- 12 S. Cunau, P. le Roy, and F. Debeauvais, Mol. Cryst. Liq. Cryst.,
- 13 F. Grandjann, C. R. Hebd. Seurces Acad. Sci., 71, 172 (1921); R. Cano, Bull. Soc. Fr. Mineral, 91, 20 (1963). 23, 278 (1973)

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.